



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 28 530 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 K 5/20**

21 Aktenzeichen: 101 28 530.2  
22 Anmeldetag: 13. 6. 2001  
43 Offenlegungstag: 19. 12. 2002

⑦ Anmelder:

(72) Erfinder:  
Wenderoth, Bernd, Dr., 69488 Birkenau, DE;  
Dambach, Stefan, 67454 Haßloch, DE; Meszaros,  
Ladislaus, 67112 Mutterstadt, DE; Fidorra, Uwe, Dr.,  
67157 Wachenheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

#### 54 Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben enthaltend Azolderivate

57 Gefrierschützmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wäßrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, enthaltend eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können.

DE 101 28530 A 1

**BEST AVAILABLE COPY**

400 KARLHEINZ ECKEL  
BLINDEGEGENWERKEN

BLINDES DRUCKEREL 10.03.103.510/232/1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, welche spezielle Azolderivate als Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0002] Brennstoffzellen für den mobilen Einsatz in Kraftfahrzeugen müssen auch bei niedrigen Außentemperaturen von bis zu etwa -40°C betrieben werden können. Ein frostgeschützter Kühlmittelkreislauf ist deshalb unerlässlich.

[0003] Die Verwendung von bei Verbrennungsmotoren eingesetzten herkömmlichen Kühlerschutzmitteln wäre bei Brennstoffzellen ohne eine vollständige elektrische Isolierung der Kühlkanäle nicht möglich, da diese Mittel wegen der darin als Korrosionsinhibitoren enthaltenen Salze und ionisierbaren Verbindungen eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit haben, was die Funktion der Brennstoffzelle negativ beeinträchtigen würde.

[0004] Die DE-A 198 02 490 (1) beschreibt Brennstoffzellen mit einem frostgeschützten Kühlkreislauf, bei dem als Kühlmittel eine paraffinische Isomeremischung mit einem Pour Point von kleiner als -40°C verwendet wird. Nachteilig ist jedoch die Brennbarkeit eines solchen Kühlmittels.

[0005] Aus der EP-A 1 009 050 (2) ist ein Brennstoffzellensystem für Automobile bekannt, bei dem als Kühlmedium Luft verwendet wird. Nachteilig ist dabei allerdings, daß Luft bekanntlich ein schlechterer Wärmeleiter als ein flüssiges Kühlmittel ist.

[0006] Die WO 00/17951 (3) beschreibt ein Kühlsystem für Brennstoffzellen, bei dem als Kühlmittel ein reines Monoethyleglykol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 ohne Additive eingesetzt wird. Da wegen fehlender Korrosionsinhibitoren keinerlei Korrosionsschutz gegenüber den im Kühlsystem vorhandenen Metallen vorhanden wäre, enthält der Kühlkreislauf eine Ionenaustauscher-Einheit, um die Reinheit des Kühlmittels zu erhalten und um längere Zeit eine niedrige spezifische Leitfähigkeit zu gewährleisten, wodurch Kurzschlüsse und Korrosion verhindert werden. Als geeignete Ionenaustauscher werden anionische Harze wie zum Beispiel vom stark alkalischen Hydroxyl-Typ und kationische Harze wie zum Beispiel auf Sulfonsäuregruppen-Basis sowie andere Filtrationseinheiten wie zum Beispiel Aktivkohlefilter genannt.

[0007] Der Aufbau und die Funktionsweise einer Brennstoffzelle für Automobile, insbesondere einer Brennstoffzelle mit elektronenleitender Elektrolytmembran ("PEM-Brennstoffzelle", "polymer electrolyte membrane fuel cell") ist in (3) exemplarisch beschrieben, wobei als bevorzugte Metallkomponente im Kühlkreislauf (Kühler) Aluminium bevorzugt wird.

[0008] Die DE-A 100 63 951 (4) beschreibt Kühlmittel für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die ortho-Kie-selsäureester als Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0009] Der Einsatz von Azolderivaten wie Benzimidazol, Benzotriazol oder Tolutriazol als Korrosionsinhibitoren in Kühlerschutzmitteln für herkömmliche, mit Otto- oder Dieselkraftstoff betriebene Verbrennungsmotoren ist seit langem bekannt, beispielsweise aus: G. Reinhard et al., "Aktiver Korrosionsschutz in wässrigen Medien", S. 87-98, expert-Verlag 1995 (ISBN 3-8169-1265-6).

[0010] Die Verwendung von derartigen Azolderivaten in Kühlmitteln für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben ist bisher nicht bekannt.

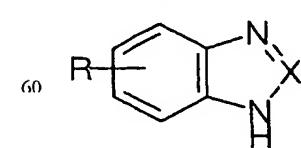
[0011] Ein Hauptproblem bei Kühlsystemen in Brennstoffzellenantrieben ist die Aufrechterhaltung einer niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des Kühlmittels, um eine sichere und störungsfreie Funktion der Brennstoffzelle zu gewährleisten und dauerhaft Kurzschlüsse und Korrosion zu verhindern.

[0012] Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Zeitdauer für eine niedrige elektrische Leitfähigkeit in einem Kühlsystem auf Basis Alkylenglykol/Wasser, auch und insbesondere wenn es genüß (3) einen integrierten Ionenaustauscher enthält, durch die Zugabe geringer Mengen von Azolderivaten deutlich verlängern läßt. Dies bietet für die Praxis den Vorteil, daß sich die Zeitintervalle zwischen zwei Kühlmittelwechseln bei Brennstoffzellenantrieben weiter ausdehnen lassen, was insbesondere im Automobilsektor von Interesse ist.

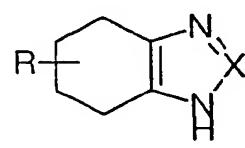
[0013] Demgemäß wurden Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu$ S/cm resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten gefunden, welche eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, enthalten. Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, welche insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-% der genannten Azolderivate enthalten.

[0014] Diese fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivate) enthalten als Heteroatome üblicherweise zwei N-Atome und kein S-Atom, 3 N-Atome und kein S-Atom oder ein N-Atom und ein S-Atom.

[0015] Bevorzugte Gruppen der genannten Azolderivate sind anellierte Imidazole und anellierte 1,2,3-Triazole der allgemeinen Formel (I) oder (II),



(I)

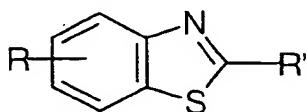


(II)

65 in denen die Variable R Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, bedeutet und die Variable X ein Stickstoffatom oder die Gruppierung C-H bezeichnet. Typische Beispiele für Azolderivate der allgemeinen Formel (I) sind Benzimidazol (X = C-H, R = H), Benzotriazol (X = N, R = H) und Tolutriazol (Tolyltriazol) (X = N, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

$R = \text{CH}_3$ ). Ein typisches Beispiel für ein Azolderivat der allgemeinen Formel (II) ist hydriertes 1,2,3-Tolutriazol ('Tolyltriazol') ( $X = \text{N}$ ,  $R = \text{CH}_3$ ).

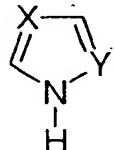
[0016] Eine weitere bevorzugte Gruppe der genannten Azolderivate sind Benzthiazole der allgemeinen Formel (III)



(III)

in der die Variable R die oben genannte Bedeutung hat und die Variable R' Wasserstoff, einen  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylrest, insbesondere Methyl oder Ethyl, oder insbesondere die Mercaptogruppe (-SH) bezeichnet. Ein typisches Beispiel für ein Azolderivat der allgemeinen Formel (III) ist 2-Mercaptobenzthiazol.

[0017] Weiterhin werden nicht-anellierte Azolderivate der allgemeinen Formel (IV)



(IV)

in der die Variablen X und Y zusammen zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und eine Gruppierung C-H bezeichnen, beispielsweise 1H-1,2,4-Triazol ( $X = Y = \text{N}$ ) oder Imidazol ( $X = \text{N}$ ,  $Y = \text{C-H}$ ) bevorzugt.

[0018] Ganz besonders bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung als Azolderivate Benzimidazol, Benzotriazol, Tolutriazol, hydriertes Tolutriazol oder Mischungen hieraus.

[0019] Die genannten Azolderivate sind kommerziell verfügbar oder nach gängigen Methoden herstellbar. Hydrierte Benzotriazole wie hydriertes Tolutriazol sind ebenfalls gemäß DE-A 19 48 794 (5) zugänglich und auch kommerziell verfügbar.

[0020] Neben den genannten Azolderivaten enthalten die erfundungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate vorzugsweise zusätzlich ortho-Kieselsäureester, wie sie in (4) beschrieben werden. Typische Beispiele für derartige ortho-Kieselsäureester sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan. Bevorzugt werden hierbei Gefrierschutzmittelkonzentrate, insbesondere solche mit einem Gehalt an insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-% der genannten Azolderivate, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm Silizium, insbesondere 25 bis 500 Gew.-ppm Silizium, resultieren.

[0021] Aus den erfundungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentraten lassen sich durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , die im wesentlichen aus

- (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
- (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,
- (c) 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,0075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 1 Gew.-%, der genannten Azolderivaten, und
- (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern

bestehen, herstellen. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 100 Gew.-%.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus

- (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
- (b) 10 bis 10 Gew.-% Wasser,
- (c) 0,005 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,0075 bis 2,5 Gew.-%, vor allem 0,01 bis 1 Gew.-%, der genannten Azolderivaten, und
- (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern

bestehen und die durch Verdünnen der genannten Gefrierschutzmittelkonzentraten mit ionenfreiem Wasser erhältlich sind. Die Summe aller Komponenten beträgt hierbei 100 Gew.-%.

[0023] Die erfundungsgemäßen gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen weisen eine anfängliche elektrische Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , insbesondere 25  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , vorzugsweise 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , vor allem 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , auf. Die Leitfähigkeit wird im Dauerbetrieb des Brennstoffzellenantriebes über mehrere Wochen oder Monate auf diesen niedrigen Niveau gehalten, insbesondere wenn im Brennstoffzellenantrieb ein Kühlssystem mit integriertem Ionenaustauscher verwendet wird.

[0024] Der pH-Wert der erfundungsgemäßen gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen fällt über die Betriebsdauer deutlich langsamer ab als bei nicht mit den genannten Azolderivaten additivierten Kühlflüssigkeiten. Der pH-Wert liegt üblicherweise im Bereich von 4,5 bis 7 bei frischen erfundungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen

und fällt im Dauerbetrieb meist bis auf 3,5 ab. Das zum Verdünnen verwendete ionenfreie Wasser kann reines destilliertes oder bidestilliertes Wasser oder beispielsweise durch Ionenaustausch entionisiertes Wasser sein.

[0025] Das bevorzugte Gew.-Mischungsverhältnis von Alkylenglykol bzw. deren Derivaten zu Wasser in den gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen beträgt 20 : 80 bis 80 : 20, insbesondere 25 : 75 bis 75 : 25, vorzugsweise 65 : 35 bis 35 : 65, vor allem 60 : 40 bis 40 : 60. Als Alkylenglykol-Komponente bzw. Derivate hiervon können insbesondere Monoethylenglykol, daneben aber auch Monopropylenglykol, Polyglykole, Glykolether oder Glycerin jeweils allein oder als Mischungen hieraus verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Monoethylenglykol allein oder Mischungen von Monoethylenglykol als Hauptkomponente, d. h. mit einem Gehalt in der Mischung von mehr als 50 Gew.-%, insbesondere von mehr als 80 Gew.-%, vor allem von mehr als 95 Gew.-%, mit anderen Alkylenglykolen oder Derivaten von Alkylenglykolen.

[0026] Die erfundungsgemäßen Gefrierschutzmittelkonzentrate selbst, aus denen die beschriebenen gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen resultieren, lassen sich durch Auflösen der genannten Azolderivate in Alkylenglykolen oder deren Derivaten, die wasserfrei oder mit einem geringen Gehalt an Wasser (etwa bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 5 Gew.-%) eingesetzt werden können, herstellen.

[0027] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivaten) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten.

[0028] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung dieser Gefrierschutzmittelkonzentrate zur Herstellung von gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, insbesondere für Kraftfahrzeuge.

[0029] Die erfundungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen können auch in einem Brennstoffzellenaggregat gemäß DE-A 101 04 771 (6) eingesetzt werden, in dem das Kühlmedium zur Verhinderung von Korrosion zusätzlich elektrochemisch entionisiert wird.

#### Beispiele

[0030] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen erläutert, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

[0031] Die erfundungsgemäßen Kühlmittelzusammensetzungen wurden in dem nachfolgend beschriebenen Test im Vergleich zu einer Kühlmittelzusammensetzung gemäß (3) bezüglich ihrer Eignung für Brennstoffzellenantriebe geprüft:

#### Versuchsbeschreibung

[0032] Fünf Aluminium-Prüfmetalle (vakuumgelötetes Al, Bezeichnung: EN-AW 3005, einseitig lotplattiert mit 10 Gew.-% EN-AW 4045; Abmessungen: 58  $\times$  26  $\times$  0,35 mm mit einer Bohrung von 7 mm Durchmesser) wurden gewogen, mittels einer Kunstoffschraube mit Mutter und Teflonscheiben nichtleitend verbunden und auf zwei Teflonständern in ein 1 l Becherglas mit Schliff und Glasdeckel gestellt. Anschließend wurden 1000 ml Testflüssigkeit eingefüllt. Bei den in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Versuchen wurde ein kleiner Stoffsack mit 2,5 g eines Ionenaustauschers (Mischbettharz-Ionenaustauscher AMBERJET<sup>®</sup> UP 6040 RESIN der Firma Rohm + Haas) in die Flüssigkeit gehängt, die Beispiele in der nachfolgend aufgeführten Tabelle 2 wurden ohne die Anwesenheit eines Ionenaustauschers durchgeführt. Das Becherglas wurde mit dem Glasdeckel luftdicht verschlossen, auf 88°C aufgeheizt und die Flüssigkeit wurde mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Testbeginn sowie nach mehrwöchigen Abständen an einer zuvor entnommenen Flüssigkeitsprobe gemessen (Leitfähigkeitsmeßgerät LF 530 der Firma WTW/Weilheim). Nach dem Beenden der Tests wurden die Aluminiumproben visuell beurteilt und nach dem Beizen mit wässriger Chromsäure/Phosphorsäure gemäß ASTM D 1384-94 gravimetrisch ausgewertet.

[0033] Die Ergebnisse sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

50

55

60

65

Tabelle 1: Versuche in Anwesenheit von Ionenaustauscher

Kühlmittel-Zusammensetzung:	Vergleichsbeispiel (gem. WO 00/17951):	Beispiel 1:	Beispiel 2:	Beispiel 3:	Beispiel 4:	Beispiel 5:
	60 Vol.-% MEG	60 Vol.-% MEG	60 Vol.-% MEG	60 Vol.-% MEG	60 Vol.-% MEG	60 Vol.-% MEG
60 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser	40 Vol.-% Wasser
40 Vol.-% Benzimidazol	0,1 Gew.-% Benzimidazol	0,1 Gew.-% Benzimidazol	0,1 Gew.-% Benzotriazol	0,1 Gew.-% Tolutriazol	0,1 Gew.-% hydriertes Tolutriazol	0,05 Gew.-% Benzotriazol 371 Gew.-ppm Tetraethoxysilan
Elektrische Leitfähigkeit [mS/cm]						
Testbeginn:	2,0	4,9	3,3	3,1	1,1	1,9
nach 7 Tagen:	2,3	4,2	1,5	1,5	0,8	1,5
nach 35 Tagen:	---	7,6	4,1	10,2	---	2,5
nach 42 Tagen:	36,2	---	3,9	---	3,5	3,3
nach 56 Tagen:	---	---	7,8	---	---	5,5
pH-Wert						
Testbeginn:	6,9	7,5	5,0	5,5	6,6	5,5
Testende:	2,9	6,5	3,8	3,9	4,0	3,7

Aussehen Alumini- umproben nach dem Test: Gewichtsänderung [mg/cm <sup>2</sup> ]	leicht ange- laufen				
	angelaufen	angelaufen	angelaufen	angelaufen	angelaufen
Nach dem Beizen:					
1	- 0,05	- 0,07	- 0,06	- 0,01	- 0,04
2	- 0,04	- 0,06	- 0,06	- 0,01	- 0,05
3	- 0,04	- 0,06	- 0,06	- 0,01	- 0,05
4	- 0,04	- 0,06	- 0,06	- 0,01	- 0,05
5	- 0,03	- 0,07	- 0,06	- 0,01	- 0,05
Mittelwert der Proben	- 0,04	- 0,06	- 0,06	- 0,01	- 0,05
Lösung nach Testende	gelblich, klar	bräunlich, klar	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar

Bei der Mischung aus Monoethylenglykol (= MEG) und Wasser entspricht das Vol.-Verhältnis von 60:40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5:37,5.

[0034] Bei der Mischung aus Monoethylenglykol (= MEG) und Wasser entspricht das Vol.-Verhältnis von 60:40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5:37,5.

[0035] Bei dem erfundungsgemäßen Beispiel 5 wurde der ortho-Kieselsäureester so dosiert, daß in der Kühlflüssigkeit ein Silizium-Gehalt von 50 Gew.-ppm vorlag.

[0036] Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß auch nach einer ununterbrochenen Versuchsdauer von 42 Tagen bei den erfundungsgemäßen Beispielen 2 und 4 noch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von weniger als 4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  vorlag, während bei dem nicht additivierten Kühlmittel gemäß WO 00/17951 (3) mit einem Anstieg auf fast 40  $\mu\text{S}/\text{cm}$  eine deutliche Verschlechterung aufgetreten war. Selbst nach einer ununterbrochenen Versuchsdauer von 56 Tagen lag bei den erfundungsgemäßen Beispielen 2 und 5 die elektrische Leitfähigkeit teilweise noch deutlich unter 8  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

[0037] In keinem Fall trat eine nennenswerte Korrosion an den Aluminium-Proben auf.

Tabelle 2

Versuche ohne Ionenaustauscher

19

Kühlmittel-Zusammensetzung:	Beispiel 1:	Beispiel 2:	Beispiel 3:
	60 Vol.-% MEG 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% Benzotriazol	60 Vol.-% MEG 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% Benzotriazol 742 Gew.-ppm Tetraethoxysilan	60 Vol.-% MEG 40 Vol.-% Wasser 0,1 Gew.-% hydriertes Tolutriazol
Elektrische Leitfähigkeit [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]			
Testbeginn:	3,2	3,2	2,1
nach 7 Tagen:	5,0	5,6	
nach 14 Tagen:	5,8	5,2	5,8
nach 28 Tagen:	8,2	6,9	
nach 35 Tagen:	11,2	6,9	8,6
nach 42 Tagen:	13,1	7,9	9,3
nach 49 Tagen:	16,1	7,6	9,7
nach 56 Tagen:	---	7,8	
nach 63 Tagen:	---	7,1	
nach 77 Tagen:	---	6,6	17,5
pH-Wert			
Testbeginn:	5,0	5,0	5,2
Testende:	3,6	4,9	3,4

Aussehen Aluminiumproben nach dem Test:	fast unverändert	fast unverändert	angelaufen
Gewichtsänderung [mg/cm <sup>2</sup> ]			
nach dem Beizen:			
1	-0,01	0,00	- 0,02
2	0,00	0,00	- 0,02
3	0,00	0,00	- 0,04
4	0,00	0,00	- 0,04
5	0,00	0,00	- 0,04
Mittelwert der Proben	0,00	0,00	- 0,03
Lösung nach Testende	farblos, klar	farblos, klar	farblos, klar

[0038] Bei der Mischung aus Monoethylenglykol (= MEG) und Wasser entspricht das Vol.-Verhältnis von 60 : 40 einem Gew.-Verhältnis von 62,5 : 37,5.

65

[0039] Bei dem erfundungsgemäßen Beispiel 2 wurde der ortho-Kieselsäureester so dosiert, daß in der Kühlflüssigkeit ein Silizium-Gehalt von 100 Gew.-ppm vorlag.

[0040] Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, daß selbst nach einer ununterbrochenen Versuchsdauer von 77 Tagen bei

dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 noch eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von deutlich weniger als 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  vorlag; auch beim erfindungsgemäßen Beispiel 3 lag die elektrische Leitfähigkeit nach 77 Tagen noch deutlich unterhalb von 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

[0041] Auch bei diesen Versuchen trat keine bzw. keine nennenswerte Korrosion an den Aluminium-Proben auf.

## 5 Patentansprüche

1. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  resultieren, auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten, enthaltend eine oder mehrere fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen (Azolderivate) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können.
- 10 2. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1, enthaltend insgesamt 0,05 bis 5 Gew.-% der Azolderivate.
- 15 3. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Azolderivate Benzimidazol, Benzotriazol, Tolutriazol und/oder hydriertes Tolutriazol.
- 20 4. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend neben den Azolderivaten zusätzlich ortho-Kieselsäureester, aus welchen gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einem Siliziumgehalt von 2 bis 2000 Gew.-ppm resultieren.
- 25 5. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen Monoethylenglykol als Alkylenglykol eingesetzt wird.
6. Gefrierschutzmittelkonzentrate für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben nach den Ansprüchen 1 bis 5, aus welchen durch Verdünnen mit ionenfreiem Wasser gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , die im wesentlichen aus
  - (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
  - (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,
  - (c) 0,005 bis 5 Gew.-% der Azolderivate und
  - (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern bestehen,
 resultieren.
- 30 7. Gebrauchsfertige wässrige Kühlmittelzusammensetzungen für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben, die im wesentlichen aus
  - (a) 10 bis 90 Gew.-% Alkylenglykolen oder deren Derivaten,
  - (b) 90 bis 10 Gew.-% Wasser,
  - (c) 0,005 bis 5 Gew.-% der Azolderivate und
  - (d) gegebenenfalls ortho-Kieselsäureestern bestehen,
 erhältlich durch Verdünnen von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 mit ionenfreiem Wasser.
- 35 8. Verwendung von fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Azolderivaten) mit 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff und Schwefel, welche kein oder maximal ein Schwefelatom enthalten und welche einen aromatischen oder gesättigten sechsgliedrigen Anellanten tragen können, zur Herstellung von Gefrierschutzmittelkonzentraten für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben auf Basis von Alkylenglykolen oder deren Derivaten.
- 40 9. Verwendung von Gefrierschutzmittelkonzentraten gemäß Anspruch 8 zur Herstellung von gebrauchsfertigen wässrigen Kühlmittelzusammensetzungen mit einer Leitfähigkeit von maximal 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  für Kühlsysteme in Brennstoffzellenantrieben.

45

50

55

60

65